

539,679

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 4 月 7 日 (07.04.2005)

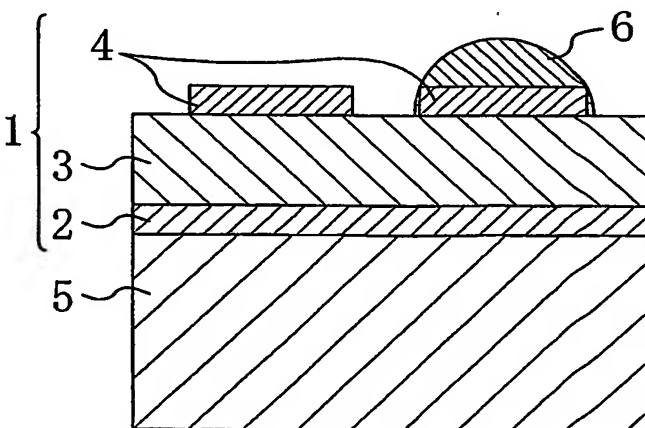
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/031886 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 41/08, 41/22 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/014460
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 24 日 (24.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-333779 2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 徹 (NAKAGAWA, Tohru). 鳥井 秀雄 (TORII, Hideo).
- (74) 代理人: 前田 弘, 外 (MAEDA, Hiroshi et al.); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町 2 丁目 5 番 7 号 大阪丸紅ビル Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PIEZOELECTRIC ELEMENT, INK-JET HEAD WITH SAME, AND THEIR MANUFACTURING METHODS

(54) 発明の名称: 圧電素子及びそれを備えたインクジェットヘッド並びにそれらの製造方法



(57) Abstract: A piezoelectric element (1) has a multilayer structure in which a lower electrode (2), a piezoelectric film (3), and an upper electrode (4) are formed in order of mention. The surface of the upper electrode (4) is subjected to a processing of exposure to a zirconium compound (6).

(57) 要約: 圧電素子 1 は、下部電極 2 と圧電体膜 3 と上部電極 4 とがその順に積層されて構成されている。この圧電素子 1 の上部電極 4 の表面に対して、ジルコニウム化合物 6 に曝す処理を施している。

WO 2005/031886 A1

明 細 書

圧電素子及びそれを備えたインクジェットヘッド並びにそれらの製造方法

技術分野

本発明は、第 1 及び第 2 電極と、該第 1 及び第 2 電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備えた圧電素子及びそれを備えたインクジェットヘッド並びにそれらの製造方法に関するものである。

背景技術

すでによく知られているように、圧電体は電圧を印加すると伸縮する性質がある。そして、この性質を工業的に利用するために、第 1 及び第 2 電極と、該第 1 及び第 2 電極に挟まれた圧電体とを備えた圧電素子が開発された。この圧電素子は、インクジェット式プリンタのインク吐出用アクチュエータやハードディスクの磁気ヘッド駆動用アクチュエータやマイクロポンプ駆動用アクチュエータなどに用いられている。

図 9 は、基本的な圧電素子 101 の断面の模式図である。この圧電素子 101 は、圧電体 102 を膜形状に加工して、その圧電体 102 の上下両面にそれぞれ電極 103, 104 を配設することにより形成されている。圧電体 102 の厚みは通常 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 程度であり、また、下部電極 104 は、膜厚を上部電極 103 よりも厚くすることで、剛性を上部電極 103 よりも大きくしている。さらに、圧電体 102 の自発分極の向きは上部電極 103 側に向かっている。

図 10 に示すように、上部電極 103 が正極になるように両電極 103, 104 間に電圧を印加すると、圧電体 102 は水平方向に伸縮する。ここで、上述のように下部電極 104 の剛性は上部電極 103 よりも大きいので、圧電素子 101 の下部電極 104 側の部分は凸形状になり、圧電素子 101 の上部電極 103 側の部分は凹形状になる。

前述のように圧電素子 101 の形状を変化させるためには、2つの電極 103, 104 の剛性を異なる値にする必要がある。その一方で、圧電体 102 が歪む程

度に、両電極 103, 104 を薄くする必要もある。そのため、両電極 103, 104 の厚みは一般的に数 nm ~ 数 μ m に設定されている。

ところで、圧電体の材料には様々なものがあり、その中でも、鉛化合物を含む圧電材料は、圧電定数が高いので工業的に有用である。鉛化合物を含む圧電材料としては、鉛チタン酸化物 (PT) や、鉛チタンジルコニウム酸化物 (PZT) や、PZT にマグネシウム、マンガン、コバルト、鉄、ニッケル、ニオブ、スカンジウム、タンタル、ビスマス又はタンタルなどを添加したもの等がある。

また、圧電体は一般的に多結晶構造から成り、その結晶性が高いほど、自発分極の向きが揃いやすく、また、圧電定数が大きくなり、工業的に有用である。そこで、圧電体の結晶性を向上させる、圧電素子の製造方法が今までに数々検討されてきた。そして、それらの製造方法で圧電素子を製造することにより、圧電体の結晶性は確かに向上する。しかしながら、面積が大きい圧電素子において、完全な単一結晶の圧電体を形成することは未だ実現できていない。ここで、インクジェット式プリンタやハードディスク等に用いられる圧電素子は、面積が数百 μ m² もあるので、その圧電体中には多数の結晶粒界が存在している。

さらに、圧電体に印加される電界強度が大きいほど、圧電素子の変形量は大きくなるので、場合によっては 10^4 V/cm 以上の大きな電界が印加されることがある。その一方で、湿度の高い環境下において鉛化合物を含む圧電体に高電圧を印加したときにはリーク電流が増大し、その結果、絶縁破壊が発生することがある。

湿度の高い環境下で高電圧を加えたときに絶縁破壊が発生する原理の詳細についてはよく分かっていないが、水分が、圧電体中に存在する結晶粒界や微小なピンホールに浸入することにより生じるリーク電流が原因ではないかと考えられている。ここで、圧電体を挟み込む両電極の厚みが大きければ、水分はそれらの電極が障壁となって圧電体内に浸入しないが、圧電素子を機能させるためには、上述のように電極の厚みを大きくすることができない。そのため、水分が電極のピンホールを通して圧電体中の結晶粒界に浸入して、絶縁破壊が起こってしまう。

したがって、圧電体中の結晶粒界やピンホールを改良すれば、絶縁信頼性を向上させることが可能であると考えられる。以下に、圧電体中の結晶粒界やピンホ

ールの改良方法についての従来例を示す。ここで、本明細書で記載されている結晶粒界とは、圧電体が複数の結晶体（結晶粒ともいう）から構成された集合体である場合において、隣り合う結晶体同士の境界をいう。ところで、数学的に定義される境界は線や厚みを持たない面をいうが、ここで言うところの境界は厚みを持った面も含む。具体的には、隣り合う結晶体同士の隙間を結晶粒界という。この隙間には、結晶体とは異なる物質が存在する。「結晶体とは異なる物質」とは、結晶体とは異なる構造や元素組成を有するものをいう。この隙間は、結晶体とは異なる物質で完全に満たされている場合と、その一部のみその物質で満たされていて空間が残っている場合がある。空間が残っている場合は、一般的に、結晶体表面の一部又は全部が結晶体とは異なる物質で覆われている。また、ピンホールとは、圧電体を貫通する孔をいう。隣り合う結晶体同士の隙間が圧電体を貫通している場合、その結晶粒界はピンホールである。したがって、ピンホールは、広義には、結晶粒界に含まれる。

特許第3206454号（以下、特許文献1という）には、水合成で形成されたPZT等の複合酸化物に存在するピンホールを、高誘電率の樹脂やセラミックスで封孔処理する方法が示されている。具体的には、樹脂材料又はセラミックスの前駆体を溶媒に溶かした液体を、複合酸化物表面に塗布し、吹きかけ、又は含浸する。それにより、複合酸化物内のピンホールを上記液体で満たす。その後、乾燥又は焼成して、上記液体を固化する。

また、特許文献1には、金属基板上に水合成法で形成された複合酸化物に存在するピンホールを、金属基板を酸化性水溶液に浸漬して電流を印加することにより封孔する方法が示されている。この方法では、酸化性水溶液が複合酸化物のピンホールを通して金属基板に接触して、電気化学反応が起こる。それにより、ピンホール内の金属表面が絶縁性酸化物になって、ピンホールを封孔することができる。

特開平10-217458号公報（以下、特許文献2という）では、2つの電極に挟まれた圧電体を備えた圧電素子であって、粒界露出領域に圧電体よりも低い誘電率の誘電物質を備えたものが開示されている。圧電素子をこのような構造にすることにより、粒界露出領域に何もないものと比べて、両電極間に電圧を印

加したときにおける結晶粒界に印加される電界を小さくすることができ、その結果、結晶粒界を原因とする絶縁破壊を防ぐことができる。

しかしながら、特許文献1で示された、複合酸化物のピンホールを絶縁体で埋める方法には以下のような欠点がある。すなわち、使用される液体中の固形物濃度が高いほど、乾燥・焼成後の固形物の密度が高くなり、ピンホールの封孔効果が向上する一方、固形物濃度が高くなると液体粘度が高くなる。それゆえに、その液体がピンホールに入りにくくなり、封孔効果が低下してしまう。したがって、この方法では、ピンホールを完全に封孔することは困難である。

また、特許文献1で示された、金属基板上に形成された複合酸化物のピンホールを塞ぐ方法では、金属基板が金や白金などの貴金属であるときは、絶縁性酸化物を生成することが困難である。したがって、金属基板として、チタンやアルミニウム等、限られた金属しか用いることができない。

また、特許文献2で示された方法では、結晶粒界露出面に誘電体物質があるので、結晶粒界にかかる電圧は小さくできるが、結晶粒界には依然として電圧が加わるので、リーク電流を完全に抑止することはできない。

そこで、本発明者らは、湿度の高い環境下で高電圧を印加したときに絶縁破壊が起こる原理についての更なる検討を行い、その結果、高湿度下における絶縁破壊は、圧電体中の結晶粒界に存在する鉛酸化物が水分と電気化学的な反応を起こして変質することが主な原因であることを突き止めた。

以下に、この原理の詳細について説明する。図11は、2枚の電極103、104に挟まれた、鉛化合物を含む圧電体102を備えた圧電素子101の断面図である。この圧電素子101では、両電極103、104間に電圧を印加したときに圧電素子101の下部電極104側の部分が凸形状になるように、上部電極103の膜厚を下部電極104よりも薄くしている。そのため、上部電極103には多数のピンホール103aが存在している。そして、高湿度下では、水分が上部電極103のピンホール103aを通して柱状結晶体102a間の結晶粒界102bに浸入する。結晶粒界102bには絶縁性の PbO （酸化鉛）が存在しているが、図12に示すように、この PbO は浸入した水分と反応して $Pb(OH)_2$ （水酸化鉛）になる（図12では、 $Pb(OH)_2$ を $PbOH$ と表現。図1

3でも同様)。図13(a)及び(b)に示すように、正極の近傍では、この $Pb(OH)_2$ は酸化されて金属並の導電性を有する PbO_2 (二酸化鉛)になる。さらに、図13(b)及び(c)に示すように、この PbO_2 は正極として作用して、その PbO_2 の近傍に位置している $Pb(OH)_2$ を酸化して PbO_2 にする。そして、図13(d)に示すように、最終的には、正極と負極とが PbO_2 により電氣的に接続されて、絶縁破壊が起こる。

そして、本発明者たちは、上述の絶縁破壊の原因を取り除くことにより、絶縁信頼性の高い圧電素子を実現できることを見出した。

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備えた圧電素子において、絶縁信頼性を向上させる技術を提供することにある。

発明の開示

第1の発明は、第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備えた圧電素子であって、上記圧電体は複数の結晶体により構成された集合体から成り、上記結晶体間の結晶粒界には酸化ジルコニウムが存在し且つ該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が上記結晶粒界における鉛元素よりも大きいことを特徴とするものである。

これにより、圧電体中の結晶粒界には電気化学的に安定した酸化ジルコニウムが存在しているので、リーク電流が結晶粒界を流れて流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを防ぐことができる。

また、結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が結晶粒界における鉛元素よりも大きいので、結晶粒界の電気化学的な性質は、結晶粒界に存在している酸化ジルコニウムに支配される。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができ、リーク電流が結晶粒界を流れて流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを確実に防ぐことができる。

また、結晶粒界を、酸化ジルコニウムから成る絶縁膜で完全に覆うので、高湿度下において絶縁破壊が発生することを、上記特許文献2の圧電素子に比べてよ

り確実に防ぐことができる。

第2の発明は、上記第1の発明において、上記圧電体は、該圧電体の厚み方向一方側から他方側にそれぞれ向いている複数の柱状結晶体により構成された集合体から成ることを特徴とするものである。

これにより、各柱状結晶体が圧電体の厚み方向一方側から他方側に向いているので、各柱状結晶体の伸縮方向を揃えることができる。そのため、変位特性の高い圧電素子を実現できる。

第3の発明は、上記第1の発明において、上記圧電体は、少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含むことを特徴とするものである。

これにより、圧電体は少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含む。このような圧電体として、例えば $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ($0 < x < 1$) の組成式で表される PZT がある。そして、このような圧電体の圧電定数は高い。そのため、高性能の圧電素子を実現できる。

第4の発明は、ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドであって、上記圧電素子は、第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備え、上記圧電体は複数の結晶体により構成された集合体から成り、上記結晶体間の結晶粒界には酸化ジルコニウムが存在し且つ該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が上記結晶粒界における鉛元素よりも大きいことを特徴とするものである。

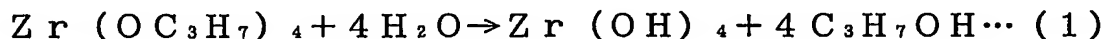
第5の発明は、第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備えた圧電素子の製造方法であって、上記第1電極と上記圧電体と上記第2電極とをその順に積層する工程と、上記積層工程後に、上記第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝す工程とを備えたことを特徴とするものである。

これにより、積層工程後に、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、

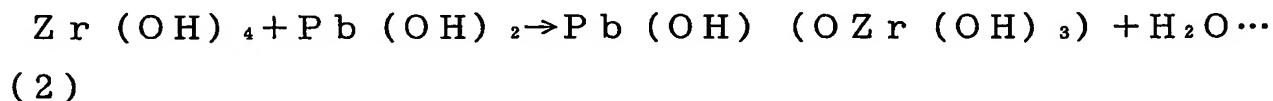
ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝すので、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛は、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムで被覆されて電気化学的に安定したものになる。それゆえに、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを防ぐことができる。

以下に、本発明の原理を詳細に説明する。従来の圧電素子において絶縁破壊が発生した原因は、図11～図13に示すように、水分が電極のピンホールを通して圧電体中の結晶粒界に浸入して、その結晶粒界に存在している酸化鉛が水酸化鉛を経て導電性を有する二酸化鉛になるためである。

ここで、本発明によれば、積層工程後に、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝すので、その化学物質が電極のピンホールを通して結晶粒界に達する。ここで、結晶粒界には、通常吸着水が存在しているので、上記化学物質に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又はジルコニウムカルボキシレートは、この吸着水により加水分解されて水酸化ジルコニウムに転化する。以下の化学反応式(1)は、ジルコニウムアルコキシドの一例であるジルコニウムプロポキシドが加水分解されたときを示す。



また、以下の化学反応式(2)に示すように、水酸化ジルコニウムは結晶粒界に存在している水酸化鉛と反応する。



また、以下の化学反応式(3)に示すように、水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして酸化ジルコニウムに転化する。



上記化学反応式(1)～(3)は理想的な反応を示すものであり、実際には、化学物質に含まれているジルコニウムアルコキシドは完全には加水分解しないの

で、未反応のアルコキシル基が残存する。また、水酸化ジルコニウムも完全には酸化しないので、未反応の水酸基が残存する。しかしながら、積層工程後に第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すことにより、結晶粒界全体としては、ジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きくなり、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムの性質を持つようになる。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができ、リーク電流が結晶粒界を流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを確実に防ぐことができる。

なお、上記化学反応式(1)～(3)は、ジルコニウムアルコキシドの代わりにジルコニウムアセチルアセトネート又はジルコニウムカルボキシレートを用いたときにも適用される。この場合、化学反応式(1)中のプロポキシル基(OC_3H_7)が各化合物に対応する基に置き換わる。

以上のように、本発明によれば、結晶粒界に存在している、電気化学的に不安定な酸化鉛や水酸化鉛が、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化するとともに、結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が結晶粒界における鉛元素よりも大きくなるので、リーク電流が結晶粒界を流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを確実に防ぐことができる。

また、本発明によれば、上記化学物質に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又はジルコニウムカルボキシレートを、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛と反応させることにより、結晶粒界を電気化学的に安定した状態にするので、溶液中の上記化学物質の濃度が小さくても、上記転化効果は変わらない。そのため、上記特許文献1のように溶液の粘度の大きさを考慮する必要がない。

また、第1及び第2電極を構成する金属の種類に拘わらず、本発明を圧電素子の製造に適用できるので、上記特許文献1のように第1及び第2電極を構成する金属の種類が限定されることはない。

第6の発明は、上記第5の発明において、上記曝し工程において、上記化学物質は液体の状態であることを特徴とするものである。

これにより、曝し工程において、化学物質は液体の状態であるので、化学物質を電極のピンホールを介して圧電体中の結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

第 7 の発明は、上記第 5 の発明において、上記曝し工程において、上記化学物質は気体の状態であることを特徴とするものである。

これにより、曝し工程において、化学物質は気体の状態であるので、化学物質を電極のピンホールを介して圧電体中の結晶粒界に容易に侵入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

第 8 の発明は、上記第 5 の発明において、上記曝し工程において、上記化学物質は有機溶剤に溶解した状態であることを特徴とするものである。

これにより、曝し工程において、化学物質は有機溶剤に溶解した状態であるので、化学物質を電極のピンホールを介して圧電体中の結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

第 9 の発明は、上記第 5 の発明において、上記曝し工程において、上記第 1 及び第 2 電極間に電圧を印加することを特徴とするものである。

これにより、第 1 及び第 2 電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すときに第 1 及び第 2 電極間に電圧を印加するので、正極の近傍では、上記化学反応式 (2) で示す反応が促進される。それゆえに、結晶粒界を電気化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができ、リーク電流が結晶粒界を流れて流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することをより確実に防ぐことができる。

以下に、本発明の原理を詳細に説明する。図 1 (a) ~ (f) は、第 1 及び第 2 電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝する場合であって第 1 及び第 2 電極間に電圧を印加するときにおいて、圧電体中の結晶粒界における水酸化鉛と上記化学物質との反応を模式的に示す。この場合、上記化学物質としてジルコニウムアルコキシドを含むものを用いているが、ジルコニウムアセチルアセト

ネート又はジルコニウムカルボキシレートを含むものを用いても良い。まず、図 1 (a) に示すように、結晶粒界に存在している酸化鉛は、結晶粒界に存在している吸着水と反応して水酸化鉛 ($Pb(OH)_2$) に転化する (図 1 (a) では、 $Pb(OH)_2$ を $PbOH$ と表現。図 1 (b) ~ (d) でも同様)。また、図 1 (b) に示すように、結晶粒界には、吸着水とジルコニウムアルコキシド ($Zr(OR)_4$) とが反応して生成された水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$) も存在している (上記化学反応式 (1) を参照)。ここで、水酸化ジルコニウム中の酸素原子は求電子性を有するので、水酸化ジルコニウム中のジルコニウム原子の電荷は正に偏り (図 1 (b) では正電荷を $\sigma+$ と表現)、酸素原子の電荷は負に偏る (図 1 (b) では負電荷を $\sigma-$ と表現)。このとき、図 1 (c) に示すように、第 1 及び第 2 電極間に電圧を印加すると、正極の近傍における水酸化鉛中の鉛原子は、電子を引き抜かれて電子が不足の状態になる (図 1 (c) では $\sigma+$ と表現)。その結果、図 1 (d) ~ (f) に示すように、水酸化鉛と水酸化ジルコニウムとは脱水反応を起こして、 $Pb-O-Zr$ の結合が生成される。それゆえに、水酸化鉛は電気化学的に安定した酸化ジルコニウム化合物で被覆されて不活性になるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することをより確実に防ぐことができる。

また、上記化学物質に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又はジルコニウムカルボキシレートは、電離して正負のうちいずれか一方の電荷を帯びているので、上記化学物質に曝す電極の極性を上記化学物質の電荷とは反対の極性にするにより、上記化学物質を結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、上記転化効率を向上させることができる。

第 10 の発明は、上記第 5 の発明において、上記曝し工程後に、上記圧電素子を $100^{\circ}C$ 以上で熱処理する工程を更に備えたことを特徴とするものである。

これにより、曝し工程後に、圧電素子を $100^{\circ}C$ 以上で熱処理するので、結晶粒界に存在している、未反応の水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化する。それゆえに、結晶粒界を電気

化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができ、リーク電流が結晶粒界を通して流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することをより確実に防ぐことができる。

第 11 の発明は、上記第 5 の発明において、上記積層工程は、上記第 1 電極上に上記圧電体を真空スパッタリング法で積層する工程を含むことを特徴とするものである。

これにより、積層工程は、第 1 電極上に圧電体を真空スパッタリング法で積層する工程を含むので、焼結法で積層するときに比べて比較的低温で、結晶性の高い圧電体を得ることができる。そのため、変位特性の高い圧電素子を実現できる。

第 12 の発明は、ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドの製造方法であって、上記圧電素子は、第 1 及び第 2 電極と、該第 1 及び第 2 電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備え、上記第 1 電極と上記圧電体と上記第 2 電極とをその順に積層する工程と、上記積層工程後に、上記第 1 及び第 2 電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも 1 つを含む化学物質に曝す工程とを備えたことを特徴とするものである。

－発明の効果－

本発明によれば、圧電体中の結晶粒界には電気化学的に安定した酸化ジルコニウムが存在し且つ結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が結晶粒界における鉛元素よりも大きいので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを確実に防ぐことができる。したがって、高湿度下において絶縁破壊が発生することを確実に防ぐことができるので、絶縁信頼性が高く、寿命が長い圧電素子及びそれを備えたインクジェットヘッドを実現できる。

また、第 1 電極と圧電体と第 2 電極とをその順に積層した後に、第 1 及び第 2 電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも 1 つ

を含む化学物質に曝すことにより、結晶粒界のみを電気化学的に変化させる。したがって、少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すことによる圧電体の圧電特性の変化を防ぐことができる。

また、第1電極と圧電体と第2電極とをその順に積層した後に、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すことにより、絶縁信頼性を高めることができるので、圧電素子がある程度使用した後に少なくとも一方の電極を上記化学物質に再度曝すことにより、絶縁信頼性を再度高めることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態に係る圧電体中の結晶粒界における水酸化鉛と化学物質との反応を示す図である。

図2は、試料の断面図である。

図3は、試料に対して通常処理を行っているときの様子を示す図である。

図4は、試料に対して電界印加処理を行っているときの様子を示す図である。

図5は、試料とヒータとジルコニウム化合物とを収容した真空容器の断面図である。

図6は、インクジェットヘッドの断面図である。

図7は、インクジェットヘッドの断面斜視図である。

図8は、インクジェットヘッドの底面図である。

図9は、圧電素子の断面図である。

図10は、圧電素子の両電極間に電圧を印加しているときの様子を示す図である。

図11は、圧電素子の断面図である。

図12は、圧電体中の結晶粒界における酸化鉛と水分との反応を示す図である。

図13は、絶縁破壊の原理を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

(実施形態 1)

本発明の実施形態に係る圧電素子（圧電アクチュエータ）1（図2を参照）は、下部電極（共通電極）2と、その下部電極2上に形成され且つ鉛化合物を含む圧電体膜3と、その圧電体膜3上に形成された上部電極（個別電極）4とを備えている。この圧電素子1は、以下に示す「試料の製造方法」と同じ方法で製造されている。また、圧電素子1は、以下に示す評価結果に基づき、以下に示す処理方法のうちいずれか1つの方法、すなわち、通常処理、「通常処理＋熱処理」、電界印加処理及び「電界印加処理＋熱処理」のいずれか1つの方法で処理されている。なお、本発明で言うところの第1電極は下部電極2に対応し、圧電体は圧電体膜3に対応し、第2電極は上部電極4に対応する。

圧電体膜3は、該圧電体膜3の厚み方向の下部電極2側から上部電極4側にそれぞれ向いている（換言すれば、下部電極2の電極面側から上部電極4の電極面側にそれぞれ向いている）複数の柱状結晶体により構成された集合体から成る。圧電体膜3は、少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含む。

柱状結晶体間の結晶粒界は、圧電体膜3の厚み方向に延びている。結晶粒界には酸化ジルコニウムが存在している。結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比は結晶粒界における鉛元素よりも大きい。

(実施例 1)

－試料の製造方法－

以下に、試料の製造方法について説明する。まず、縦25mm、横25mm、厚さ0.2mmのMgO基板5上に、厚さ70nmのPtから成る下部電極2を蒸着法で形成する。次に、その下部電極2上に、厚さ3μmのPZT（ $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ （ $0 < x < 1$ ）、ジルコン酸チタン酸鉛）から成る圧電体膜3を真空スパッタリング法で形成する。この真空スパッタリング法は、Kannoらの方法に基づくものである（Applied Physics Letters, 70巻, p.1378-1380, 1997年）。最後に、その圧電体膜3上に、それぞれ縦5mm、横5mm、厚さ100nmのPtから成る2つの上部電極4、4を、メタルマスクを用いて真空スパッタリング法で形成する。

図 2 は、この試料の断面の模式図を示す。この試料を圧電素子 1 として用いるときは、通常 MgO 基板 5 を化学エッチング等で除去するが、本実施例では、MgO 基板 5 を除去しなかった。なお、試料から MgO 基板 5 を除去したものを後述する評価方法で評価したときでも、以下に示す評価結果と同様の結果が得られる。

－処理方法－

以下に、上記試料に対して行う処理の方法について説明する。

(通常処理)

まず、試料を、乾燥した窒素雰囲気中で満たされたグローブボックス内に入れて、図 3 に示すように、2 つの上部電極 4、4 のうち一方の上部電極 4 (図 3 では右側の上部電極 4) の表面上にだけ 0.2 ml のジルコニウム化合物 6 (ジルコニウム化合物の詳細については後述する) を滴下して 60 分間放置した。それにより、ジルコニウム化合物 6 が、右側の上部電極 4 のピンホールを介して、その右側の上部電極 4 に対応する位置の圧電体膜 3 中の結晶粒界に浸入する。次に、試料を 2-プロパノール溶液で洗浄して、右側の上部電極 4 に付着したジルコニウム化合物 6 を除去した。その後、試料をグローブボックスから取り出した。なお、本発明で言うところの化学物質はジルコニウム化合物 6 に対応する。

(通常処理＋熱処理)

試料を、上記通常処理で処理した後に、180℃で 1 時間焼成した。

(電界印加処理)

まず、試料を、乾燥した窒素雰囲気中で満たされたグローブボックス内に入れて、図 4 に示すように、2 つの上部電極 4、4 のうち一方の上部電極 4 (図 4 では右側の上部電極 4) の表面上にだけ 0.2 ml のジルコニウム化合物 6 を滴下して 60 分間放置した。それにより、ジルコニウム化合物 6 が、右側の上部電極 4 のピンホールを介して、その右側の上部電極 4 に対応する位置の圧電体膜 3 中の結晶粒界に浸入する。また、その放置中、下部電極 2 が正極(プラス極)、右側の上部電極 4 が負極(マイナス極)になるように、定電圧電源 7 により両電極 2、4 間に DC 35 V の電圧を印加した。

次に、試料を 2-プロパノール溶液で洗浄して、右側の上部電極 4 に付着した

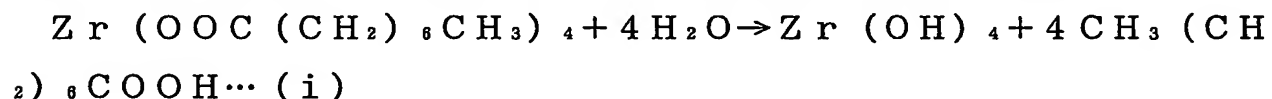
ジルコニウム化合物 6 を除去した。その後、試料をグローブボックスから取り出した。

(電界印加処理+熱処理)

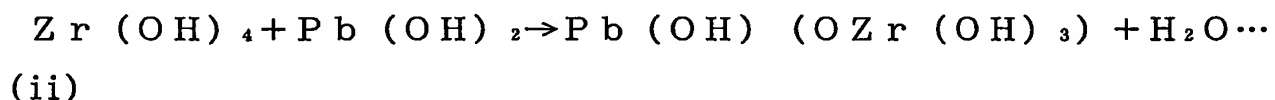
試料を、上記電界印加処理で処理した後に、180℃で1時間焼成した。

以上のように、試料を上記処理方法のいずれか1つの方法で処理することにより、結晶粒界に存在している、電気化学的に不安定な酸化鉛や水酸化鉛が、電気化学的に安定した、すなわち、電気絶縁性に優れた酸化ジルコニウムに転化する。

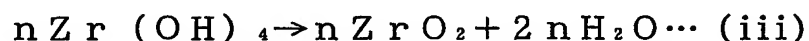
以下に、上記処理の原理を詳細に説明する。上記処理において、右側の上部電極4の表面上にジルコニウム化合物6を滴下したので、そのジルコニウム化合物6が、右側の上部電極4のピンホールを通して、その右側の上部電極4に対応する位置の圧電体膜3中の結晶粒界に達する。ここで、結晶粒界には、通常吸着水が存在しているので、ジルコニウム化合物6はこの吸着水により加水分解されて水酸化ジルコニウムに転化する。以下の化学反応式(i)は、ジルコニウム化合物6の一例であるカプリル酸ジルコニウムが加水分解されたときを示す。



また、以下の化学反応式(ii)に示すように、水酸化ジルコニウムは、結晶粒界に存在している水酸化鉛と反応する。



また、以下の化学反応式(iii)に示すように、水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして酸化ジルコニウムに転化する。



以上のように、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛が、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化する。

さらに、上述のように右側の上部電極4の表面上に0.2mlのジルコニウム化合物6を滴下して60分間放置することにより、その右側の上部電極4に対応する位置の結晶粒界のジルコニウム元素の組成比がその結晶粒界の鉛元素よりも大きくなる(言い換えれば、その右側の上部電極4に対応する位置の結晶粒界の

ジルコニウム元素の鉛元素に対する組成比が1よりも大きくなる)。

－試料を処理する際に使用したジルコニウム化合物－

以下に、上記試料を上記処理方法で処理する際に使用したジルコニウム化合物6を示す。

(1) カプリル酸ジルコニウム ($Zr(OOC(CH_2)_6CH_3)_4$)

このカプリル酸ジルコニウムは液体の状態である。

(2) カプリル酸ジルコニウムを50vol% (体積割合) 溶解した2-プロパノール溶液

(3) ジルコニウムト-ブトキシド ($Zr(OC(CH_3)_3)_4$)

このジルコニウムト-ブトキシドは液体の状態である。

(4) ジルコニウムト-ブトキシドを50vol%溶解した2-プロパノール溶液

(5) ジルコニウムアセチルアセトナート ($Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$)

このジルコニウムアセチルアセトナートは液体の状態である。

(6) ジルコニウムアセチルアセトナートを50vol%溶解した2-プロパノール溶液

－評価方法－

上記処理方法で処理した試料を、温度が25℃、相対湿度が80%の雰囲気に保たれた恒温恒湿槽に入れて、下部電極2がプラス極、上部電極4がマイナス極になるように両電極2, 4間にDC35Vの電圧を印加した。そして、電圧を印加し始めてから100時間経過するまで、圧電体膜3を流れるリーク電流の値を測定した。

－評価結果－

表1は評価結果を示す。

【表 1】

(上段が電圧印加開始から1時間後、下段が電圧印加開始から100時間後)

| 処理方法 使用した ジルコニウム化合物 | 通常処理 | 通常処理 +熱処理 | 電界印加 処理 | 電界印加処理 +熱処理 |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| カプリル酸ジルコニウム | 10 nA 10 nA | 3 nA 4 nA | 1 nA 1 nA | 0.3 nA 0.3 nA |
| カプリル酸ジルコニウム 50vol%溶解2-ブタノール溶液 | 30 nA 30 nA | 5 nA 6 nA | 5 nA 6 nA | 1 nA 1 nA |
| ジルコニウムテトラトキシド | 15 nA 15 nA | 5 nA 6 nA | 1 nA 2 nA | 0.5 nA 0.6 nA |
| ジルコニウムテトラトキシド 50vol%溶解2-ブタノール溶液 | 40 nA 40 nA | 10 nA 12 nA | 8 nA 8 nA | 3 nA 3 nA |
| ジルコニウムアセチルアセート | 10 nA 10 nA | 3 nA 3 nA | 2 nA 2 nA | 0.5 nA 0.6 nA |
| ジルコニウムアセチルアセート 50vol%溶解2-ブタノール溶液 | 30 nA 30 nA | 6 nA 7 nA | 3 nA 4 nA | 0.5 nA 0.6 nA |
| なし | 10 mA 絶縁破壊 (100mA以上) | 10 mA 絶縁破壊 (100mA以上) | 10 mA 絶縁破壊 (100mA以上) | 10 mA 絶縁破壊 (100mA以上) |

表 1 の最下行（表 1 で「なし」と記された行）は、2つの上部電極 4，4のうち未処理の上部電極 4（図 3 及び図 4 では左側の上部電極 4）に対応する位置の圧電体膜 3 を流れるリーク電流の値を示す。また、表 1 の各欄の上段の数値は電圧印加開始から 1 時間経過した時のリーク電流の値を示し、下段の数値は電圧印加開始から 100 時間経過した時のリーク電流の値を示す。なお、本実施例では、リーク電流の値が 100 mA 以上であるときに絶縁破壊が発生していると定義する。

ここで、未処理の上部電極 4 に対応する位置の圧電体膜 3 では、リーク電流が時間の経過とともに増加して、電圧印加開始から 100 時間経過した時には絶縁破壊が起こっていた（表 1 の最下行を参照）。

これに対して、処理した上部電極 4 に対応する位置の圧電体膜 3 では、電圧印加開始から 100 時間経過するまでのリーク電流はほぼ一定の値であって、その値も数十 nA 以下であった（表 1 を参照）。

上記評価結果から、試料の上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すことにより、絶縁信頼性を向上させることができることが分かった。

また、試料に対して、通常処理又は電界印加処理に加えて、更に熱処理を行ったときは、通常処理又は電界印加処理のみを行ったときと比較して、リーク電流が減少することが分かった（表 1 を参照）。これは、この熱処理で上記化学反応式 (iii) の反応が活性化されて、圧電体膜 3 中の結晶粒界に存在している、未反応の水酸化ジルコニウム同士が脱水反応を起こして電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化し、その結果、結晶粒界の絶縁性が向上したためであると推測できる。

また、電界印加処理を行ったときは、通常処理を行ったときと比較して、リーク電流が減少することが分かった（表 1 を参照）。これは、電界印加処理で正極の近傍における上記化学反応式 (ii) の反応が促進されて、その結果、圧電体膜 3 中の結晶粒界に存在している酸化鉛の転化効果が向上したためであると推測できる。

以下に、この電界印加処理の原理を詳細に説明する。まず、結晶粒界に存在している酸化鉛 (PbO) は、結晶粒界に存在している吸着水と反応して水酸化鉛 ($Pb(OH)_2$) に転化する。また、結晶粒界には、吸着水とジルコニウム化合物 6 とが反応して生成された水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$) も存在している（上記化学反応式 (i) を参照）。ここで、水酸化ジルコニウム中の酸素原子は求電子性を有するので、水酸化ジルコニウム中のジルコニウム原子の電荷は正に偏り、酸素原子の電荷は負に偏る。このとき、下部電極 2 が正極になるように両電極 2, 4 間に DC 35 V の電圧を印加すると、下部電極 2 の近傍における水酸化鉛中の鉛原子は、電子を引き抜かれて電子が不足の状態になる。その結果、水酸化鉛と水酸化ジルコニウムとは脱水反応を起こして、 $Pb-O-Zr$ の結合が生成される。それゆえに、水酸化鉛は電気化学的に安定した酸化ジルコニウム化合物で被覆されて不活性になる。

－効果－

以上により、本実施形態によれば、圧電体膜 3 中の結晶粒界には電気化学的に安定した酸化ジルコニウムが存在しているので、リーク電流が結晶粒界を流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを防ぐことができる。さらに、結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成

比が結晶粒界における鉛元素よりも大きいので、結晶粒界の電気化学的な性質は、結晶粒界に存在している酸化ジルコニウムに支配される。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができ、リーク電流が結晶粒界を流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを確実に防ぐことができる。以上により、絶縁信頼性が高く、寿命が長い圧電素子 1 を実現できる。

また、下部電極 2 と圧電体膜 3 と上部電極 4 とをその順に積層した後に、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すので、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛は、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムで被覆されて電気化学的に安定したものになる。それゆえに、リーク電流が結晶粒界を流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを防ぐことができる。

また、下部電極 2 と圧電体膜 3 と上部電極 4 とをその順に積層した後に、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すことにより、結晶粒界全体としては、ジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きくなり、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムの性質を持つようになる。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができ、リーク電流が結晶粒界を流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することを確実に防ぐことができる。

また、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すときにおいて、ジルコニウム化合物 6 は液体の状態又は有機溶媒に溶解した状態であるので、ジルコニウム化合物 6 を上部電極 4 のピンホールを介して圧電体膜 3 中の結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

また、上記電界印加処理では、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すときにおいて、下部電極 2 が正極になるように両電極 2, 4 間に電圧を印加するので、下部電極 2 の近傍では、上記化学反応式 (ii) の反応が促進される。それゆえに、結晶粒界を電気化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができ、リーク電流が結晶粒界を流れることをより確実に防ぐことができる。その

ため、高湿度下において絶縁破壊が発生することをより確実に防ぐことができる。

また、ジルコニウム化合物 6 に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又はジルコニウムカルボキシレートは、電離して正負のうちいずれか一方の電荷を帯びているので、電界印加処理においてジルコニウム化合物 6 に曝す上部電極 4 の極性をジルコニウム化合物 6 の電荷とは反対の極性にすることにより、ジルコニウム化合物 6 を結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、上記転化効率を向上させることができる。

また、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝した後に、圧電素子 1 を 180℃で熱処理するので、結晶粒界に存在している、未反応の水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化する。それゆえに、結晶粒界を電気化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができ、リーク電流が結晶粒界を通して流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下において絶縁破壊が発生することをより確実に防ぐことができる。

また、各柱状結晶体が圧電体膜 3 の厚み方向の下部電極 2 側から上部電極 4 側に向いているので、各柱状結晶体の伸縮方向を揃えることができる。そのため、変位特性の高い圧電素子 1 を実現できる。

また、圧電体膜 3 は P Z T から成るので、その圧電定数は高い。そのため、高性能の圧電素子 1 を実現できる。

また、下部電極 2 と圧電体膜 3 と上部電極 4 とをその順に積層する工程は、下部電極 2 上に圧電体膜 3 を真空スパッタリング法で積層する工程を含むので、焼結法で積層するときに比べて比較的低温で、結晶性の高い圧電体膜 3 を得ることができる。そのため、変位特性の高い圧電素子 1 を実現できる。

なお、本実施形態では、通常処理又は電界印加処理を行った後に、180℃で1時間焼成する熱処理を行っているが、この熱処理の温度は100℃以上であれば良く、また、180℃以上であることが好ましい。

また、本実施形態の電界印加処理では、両電極 2, 4 間に 35 V の電圧を印加しているが、これに限らず、圧電体膜 3 の組成や厚み又は上記処理方法で処理する際に使用するジルコニウム化合物 6 などに応じて、両電極 2, 4 間に印加する

電圧の大きさを適宜変更しても良い。

(実施形態 2)

本実施形態は、圧電素子 1 を、実施形態 1 とは異なる処理方法で処理したものである。その他の点に関しては、実施形態 1 とほぼ同様である。

本実施形態に係る圧電素子 1 は、以下に示す評価結果に基づき、後述する処理方法で処理されている。

(実施例 2)

－処理方法－

以下に、上記試料（実施例 1 と同じ試料）に対して行う処理の方法について説明する。まず、図 5 に示すように、試料を真空容器 10 内に入れて、真空容器 10 内におけるその試料から約 50 mm 離れたところにヒータ 11 を設置した。そして、ヒータ 11 の上に、粉末状のジルコニウムエトキシド ($Zr(OCH_2CH_3)_4$) 6 をのせた。次に、真空容器 10 内の気圧を 1 Pa にした後、ヒータ 11 の温度を 300℃ にして、ヒータ 11 の上にのせたジルコニウムエトキシド 6 を気化させた。それにより、気化したジルコニウムエトキシド 6 が上部電極 4 のピンホールを介して圧電体膜 3 中の結晶粒界に侵入する。その後、試料を真空容器 10 内から取り出して、実施例 1 と同じ評価方法で評価した。

－評価結果－

電圧印加開始から 24 時間後におけるリーク電流の値は 10 nA であった。上記評価結果から、試料を本実施例に係る処理方法で処理することにより、絶縁信頼性を向上させることができることが分かった。

－効果－

以上により、本実施形態によれば、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すときにおいて、ジルコニウム化合物 6 は気体の状態であるので、ジルコニウム化合物 6 を上部電極 4 のピンホールを介して圧電体膜 3 中の結晶粒界に容易に侵入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

(実施形態 3)

本実施形態は、実施形態 1 に係る圧電素子 1 のいずれか 1 つをインクジェット

ヘッド 20 に適用したものである。

図 6 ～ 図 8 に示すように、インクジェットヘッド 20 は、インクジェット式プリンタ（図示せず）に組み込まれていて、吐出したインク滴を記録紙に着弾させて記録を行うものである。インクジェットヘッド 20 のノズル板 22 の底面と記録紙との距離は、例えば 1 mm 程度である。本実施形態では、インクジェットヘッド 20 を既知の製造方法で製造した。

図 6 及び図 7 に示すように、インクジェットヘッド 20 は、複数のノズル孔 21 が形成されたノズル板 22 と、各ノズル孔 21 にそれぞれ連通し且つインクを収容する複数の圧力室 23 と共通インク室 24 とが形成されたインク流路形成部材 25 と、厚み方向一方側の面の一部が各圧力室 23 にそれぞれ臨むように設けられ且つ各圧力室 23 内のインクに圧力を付与して各ノズル孔 21 からインク滴を記録紙に対して吐出させる複数の圧電素子 1 とを備えている。

図 8 に示すように、ノズル板 22 には、例えば、互いが $340\ \mu\text{m}$ の間隔を開けて副走査方向 Y（記録紙の搬送方向）に並んだ 40 個のノズル孔 21 から成るノズル列 26 が 2 列形成されている。これらのノズル列 26、26 は、例えば、互いに主走査方向 X（副走査方向 Y と直交する方向）に $170\ \mu\text{m}$ 間隔を開けて配設されている。なお、図 8 の破線は共通インク室 24 を示し、一点鎖線は圧電素子 1 を示す。また、図 8 から明らかなように、各共通インク室 24 は副走査方向 Y に並んだ 40 個の圧力室 23 につながっているので、各ノズル列 26 を構成している 40 個のノズル孔 21 からは同一色のインクが吐出される。

各圧力室 23 は副走査方向 Y に所定間隔毎に配設されている。図 6 及び図 7 に示すように、各圧力室 23 は、開口断面が細長い略矩形状に形成されている。各圧力室 23 の底部における長手方向の一端部にはインク供給孔 27 が形成され、その他端部にはインク吐出路 28 が形成されている。そして、各圧力室 23 はインク供給孔 27 を介して共通インク室 24 につながり、インク吐出路 28 を介してノズル孔 21 につながっている。

各圧電素子 1 は、インク流路形成部材 25 上に形成されている。各圧電素子 1 は、Cr からなる厚さ $3\ \mu\text{m}$ の振動板 2 と、その振動板 2 上に形成された厚さ $3\ \mu\text{m}$ の圧電体膜 3 と、その圧電体膜 3 上に形成された Pt からなる厚さ $20\ \text{nm}$

の上部電極 4（図 7 では図示せず）とを有する。振動板 2 は、各圧電素子 1 で共用されている。振動板 2 は、下部電極としての役割も兼ねている。圧電体膜 3 は、実施形態 1 と同様に、振動板 2 上に真空スパッタリング法で形成されたものである。圧電体膜 3 及び上部電極 4 は、圧力室 2 3 の位置に対応するように設けられている。

本実施形態に係る圧電素子 1 は、以下に示す評価結果に基づき、後述する処理方法で処理されている。

（実施例 3）

－処理方法－

まず、200 個の圧電素子 1 を備えたインクジェットヘッド 20 を、窒素雰囲気下で満たされたグローブボックス内に入れて、上部電極 4 の上にカプリル酸ジルコニウムを滴下する。このカプリル酸ジルコニウムは液体の状態である。それから、振動板 2 が正極になるように振動板 2 と上部電極 4 との間に DC 35 V の電圧を 1 時間印加した。それにより、カプリル酸ジルコニウムが、上部電極 4 のピンホールを介して結晶粒界に浸入する。次に、上部電極 4 の上に滴下したカプリル酸ジルコニウムを、プロピルアルコールを含浸させたベンコットンで拭き取った。その後、インクジェットヘッド 20 をグローブボックスから取り出した。

－評価方法－

上記処理方法で処理したインクジェットヘッド 20 の 200 個の圧電素子 1 に、温度が 25℃、相対湿度が 80% の雰囲気下で、振動板 2 が正極になるように振動板 2 と上部電極 4 との間に DC 35 V の電圧を印加した。そして、電圧印加後の圧電体膜 3 を流れるリーク電流の値を測定した。また、上記処理方法で処理していないインクジェットヘッド 20 の 200 個の圧電素子 1 についても、上述と同じ測定方法でリーク電流の値を測定した。

－評価結果－

未処理の圧電素子の大部分では、電圧印加開始から 24 時間経過した時には絶縁破壊が起こっていた。

これに対して、処理した圧電素子 1 では、電圧印加開始から 24 時間経過した時における圧電体膜 3 を流れるリーク電流の値は数十 nA 程度であった。

上記評価結果から、インクジェットヘッド 20 を本実施例に係る処理方法で処理することにより、高湿度下において安定した動作を行うインクジェットヘッド 20 を実現できることが分かった。

本実施形態によれば、実施形態 1 と同様の効果が得られる。

なお、本実施形態では、振動板 2 は下部電極としての役割も兼ねているが、振動板と下部電極とが別々に設けられても良い。

また、本実施形態では、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すときにおいて、ジルコニウム化合物 6 は液体の状態であるが、ジルコニウム化合物 6 は気体の状態又は有機溶媒に溶解した状態であっても良い。

(その他の実施形態)

なお、上記各実施形態では、圧電体膜 3 は P Z T から成るが、鉛化合物を含むものである限り、如何なるもので構成されても良い。また、圧電体膜 3 は、少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含むもの、例えば、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン (P L Z T) 等で構成されているのが好ましい。

また、上記各実施形態では、圧電体膜 3 は下部電極 2 上に真空スパッタリング法で形成されているが、真空スパッタリング法の代わりに、ゾルーゲル法や焼結法等で形成されても良い。

また、上記各実施形態では、ジルコニウム化合物 6 としてカプリル酸ジルコニウムやジルコニウムセブトキシドやジルコニウムアセチルアセトナートなどが用いられているが、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも 1 つを含む限り、ジルコニウム化合物 6 は如何なるものであっても良い。

また、上記各実施形態では、ジルコニウムアルコキシドとしてジルコニウムエトキシドなどが用いられているが、これに限らず、アルコキシル基がメトキシル基やブトキシル基などに置き換えられたものであっても良い。さらに、ジルコニウムカルボキシレートとしてカプリル酸ジルコニウムなどが用いられているが、これに限らず、カルボキシル基がカプロン酸やカプリン酸などに置き換えられたものであっても良い。

また、上記各実施形態では、ジルコニウム化合物 6 を 2-プロパノール溶液で

希釈しているが、これに限らず、エタノール、ブタノール等のアルコールやテトラデカン等のアルカンなどの有機溶剤で希釈しても良い。

また、上記各実施形態では、上部電極 4 の表面のみをジルコニウム化合物 6 に曝す処理が施されているが、上部及び下部電極 4，2 のうち少なくとも一方の電極をジルコニウム化合物 6 に曝す処理が施されていれば良い。

また、上記各実施形態では、共通電極が下部電極 2 から成り、個別電極が上部電極 4 から成るが、共通電極が上部電極 4 から成り、個別電極が下部電極 2 から成っても良い。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明は、インクジェットヘッド式プリンタのインク吐出用アクチュエータやハードディスクの磁気ヘッド駆動用アクチュエータや変位センサなどについて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備えた圧電素子であって、

上記圧電体は複数の結晶体により構成された集合体から成り、

上記結晶体間の結晶粒界には酸化ジルコニウムが存在し且つ該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が上記結晶粒界における鉛元素よりも大きいことを特徴とする圧電素子。

2. 請求項1記載の圧電素子において、

上記圧電体は、該圧電体の厚み方向一方側から他方側にそれぞれ向いている複数の柱状結晶体により構成された集合体から成ることを特徴とする圧電素子。

3. 請求項1記載の圧電素子において、

上記圧電体は、少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含むことを特徴とする圧電素子。

4. ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドであって、

上記圧電素子は、第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備え、

上記圧電体は複数の結晶体により構成された集合体から成り、

上記結晶体間の結晶粒界には酸化ジルコニウムが存在し且つ該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が上記結晶粒界における鉛元素よりも大きいことを特徴とするインクジェットヘッド。

5. 第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電

体とを備えた圧電素子の製造方法であって、

上記第 1 電極と上記圧電体と上記第 2 電極とをその順に積層する工程と、

上記積層工程後に、上記第 1 及び第 2 電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも 1 つを含む化学物質に曝す工程とを備えたことを特徴とする圧電素子の製造方法。

6. 請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記化学物質は液体の状態であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

7. 請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記化学物質は気体の状態であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

8. 請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記化学物質は有機溶剤に溶解した状態であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

9. 請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記第 1 及び第 2 電極間に電圧を印加することを特徴とする圧電素子の製造方法。

10. 請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程後に、上記圧電素子を 100℃以上で熱処理する工程を更に備えたことを特徴とする圧電素子の製造方法。

11. 請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記積層工程は、上記第 1 電極上に上記圧電体を真空スパッタリング法で積層

する工程を含むことを特徴とする圧電素子の製造方法。

12. ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドの製造方法であって、

上記圧電素子は、第1及び第2電極と、該第1及び第2電極に挟まれ且つ鉛化合物を含む圧電体とを備え、

上記第1電極と上記圧電体と上記第2電極とをその順に積層する工程と、

上記積層工程後に、上記第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝す工程とを備えたことを特徴とするインクジェットヘッドの製造方法。

FIG. 1

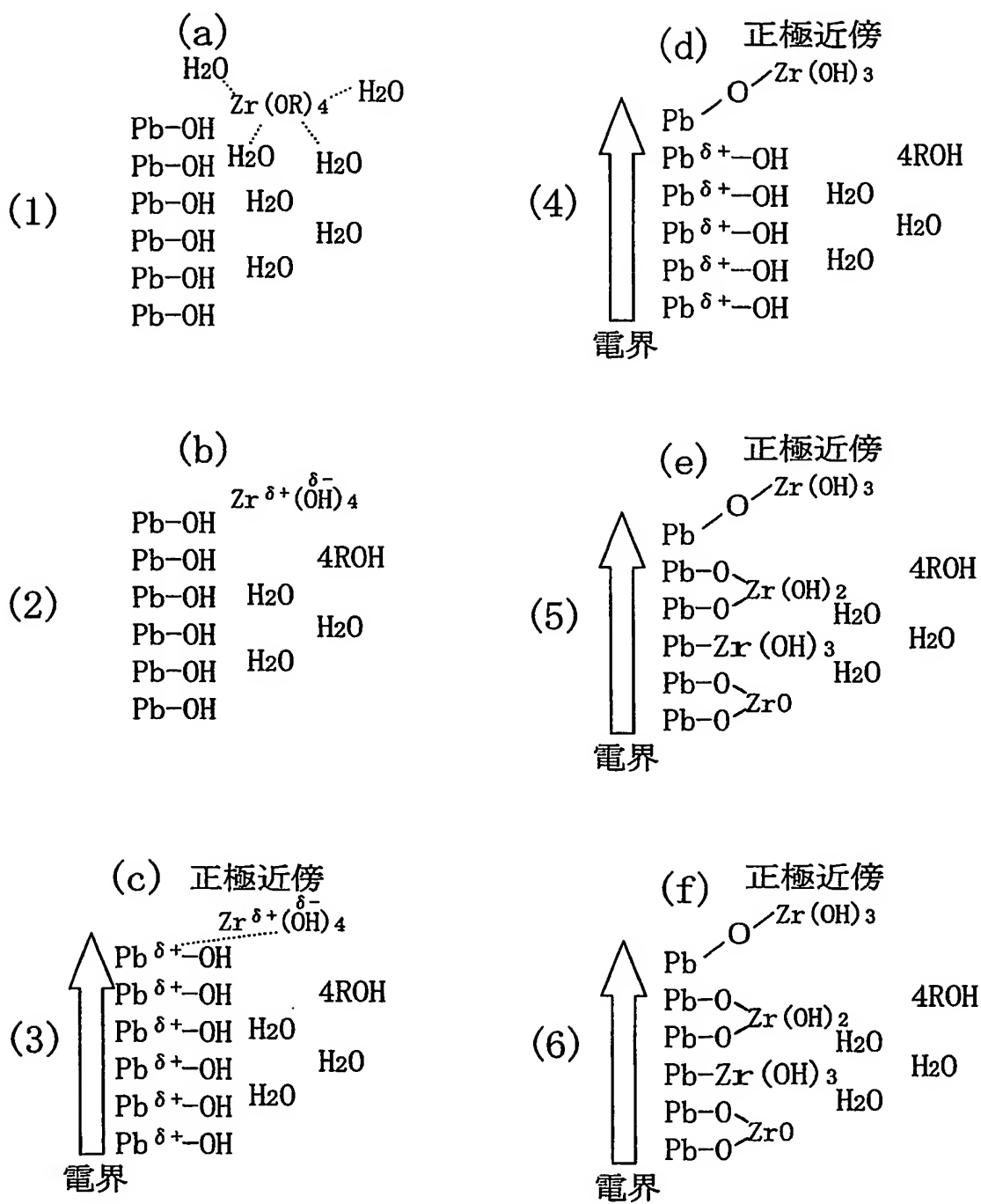


FIG. 2

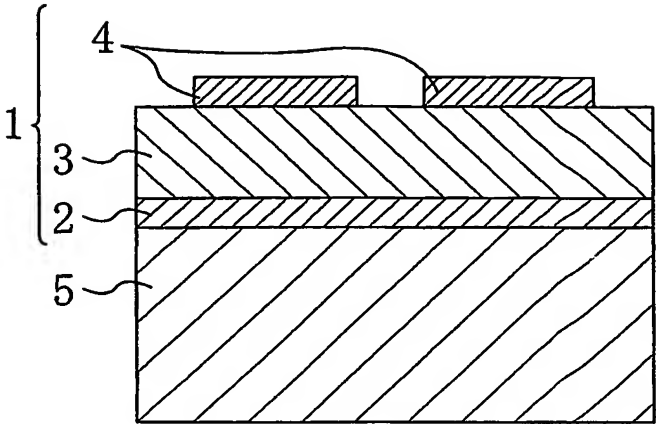


FIG. 3

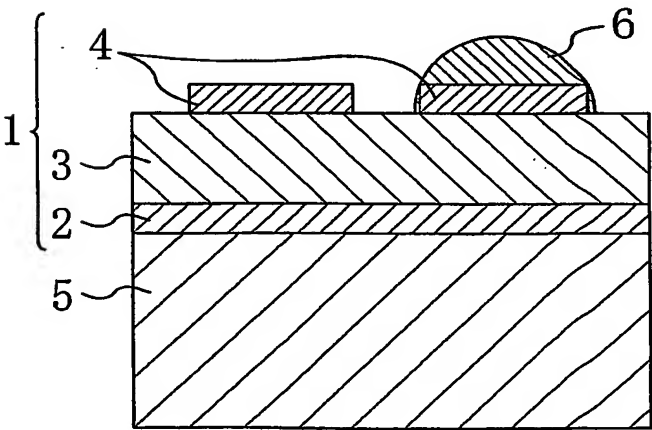
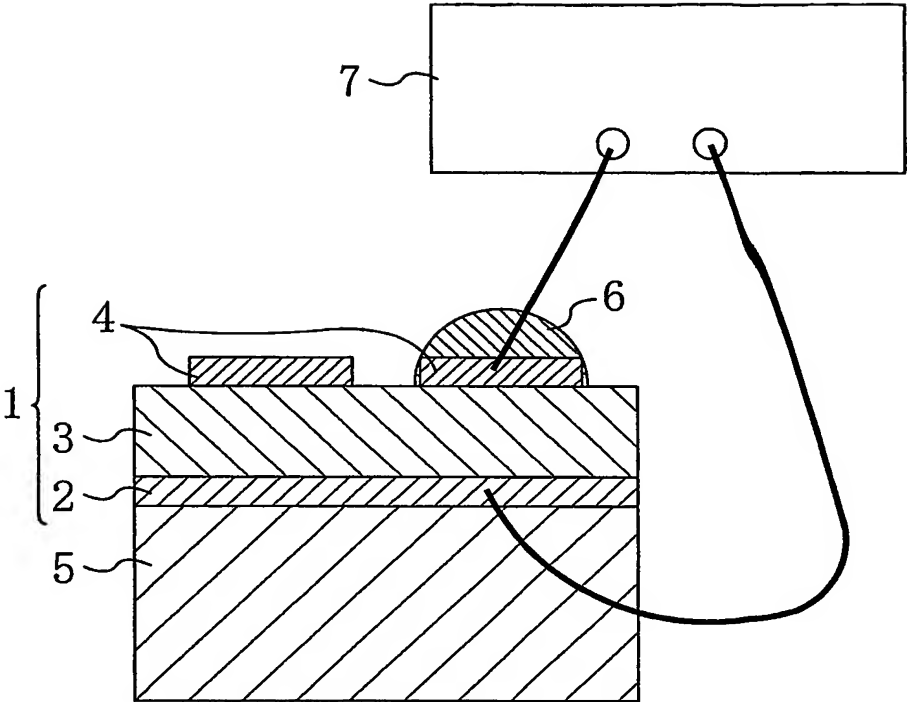


FIG. 4



4/9

FIG. 5

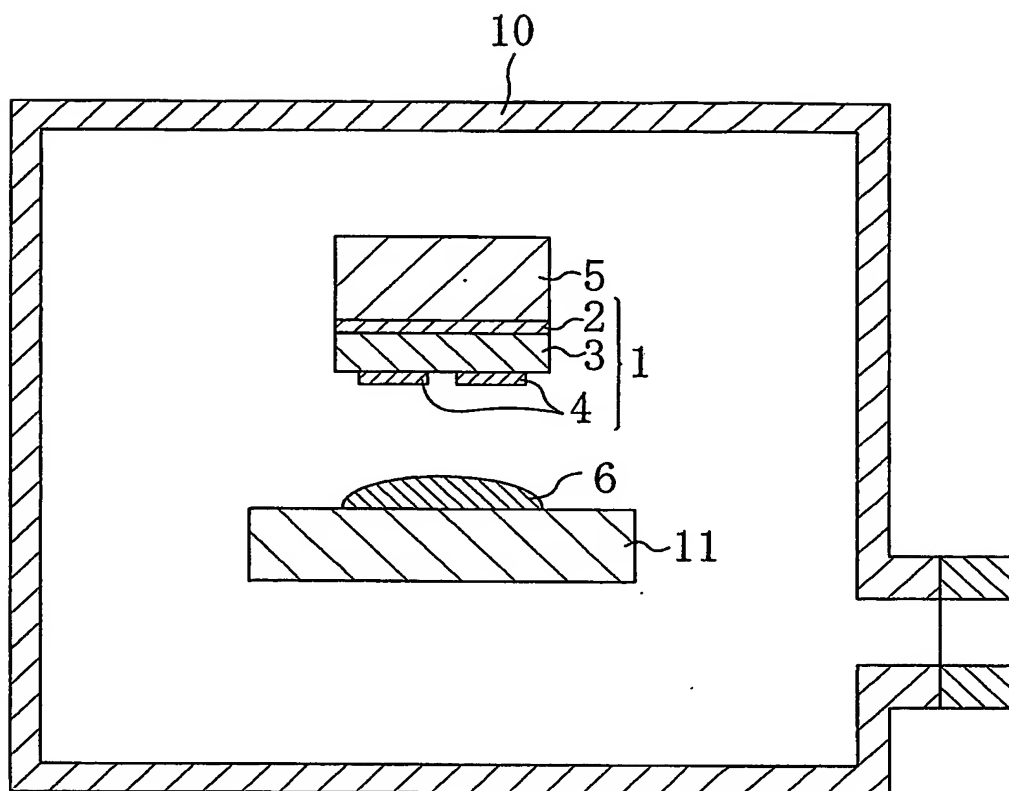


FIG. 6

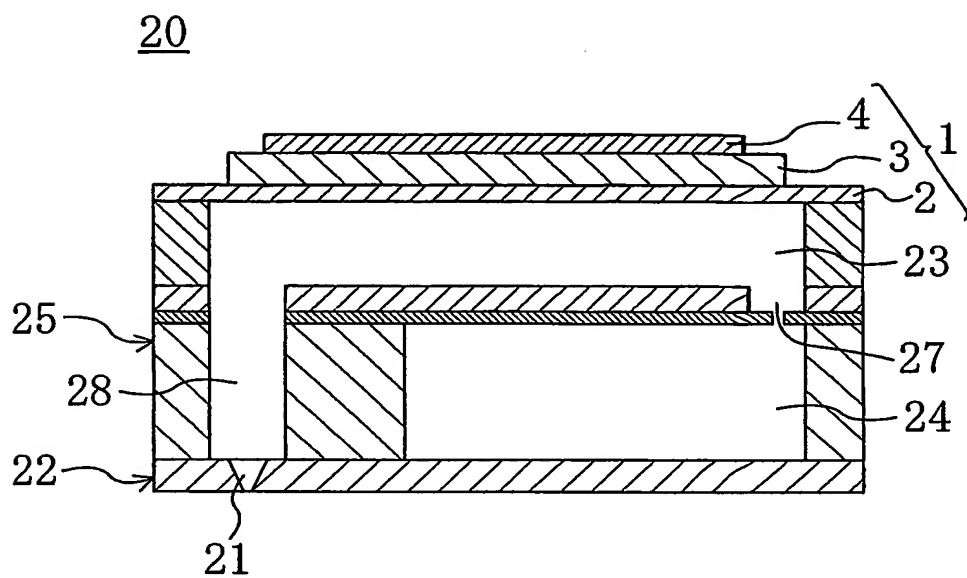


FIG. 7

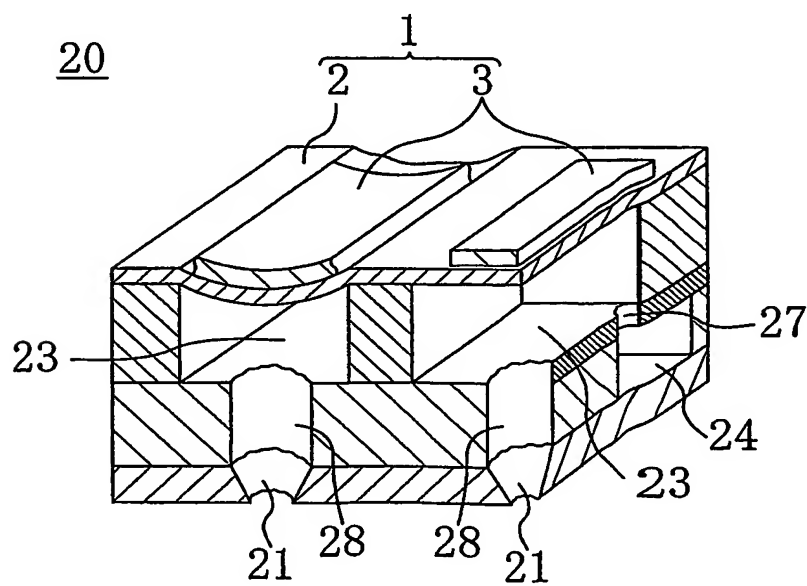
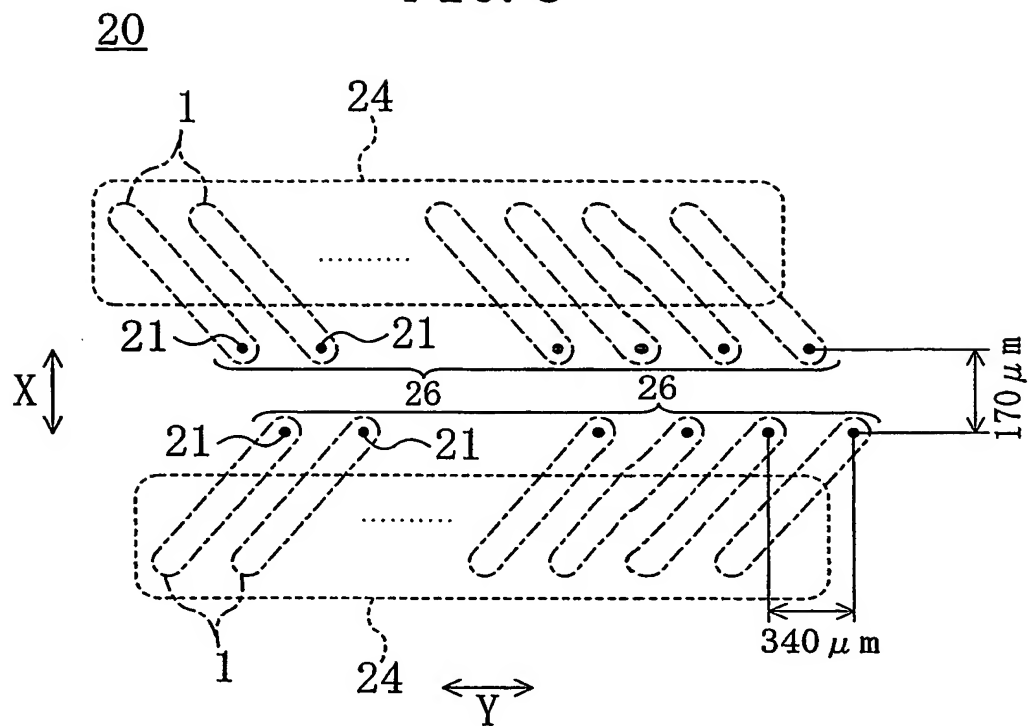


FIG. 8



7/9

FIG. 9

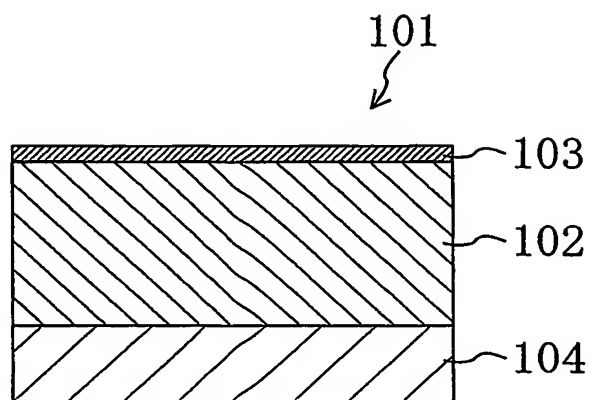


FIG. 10

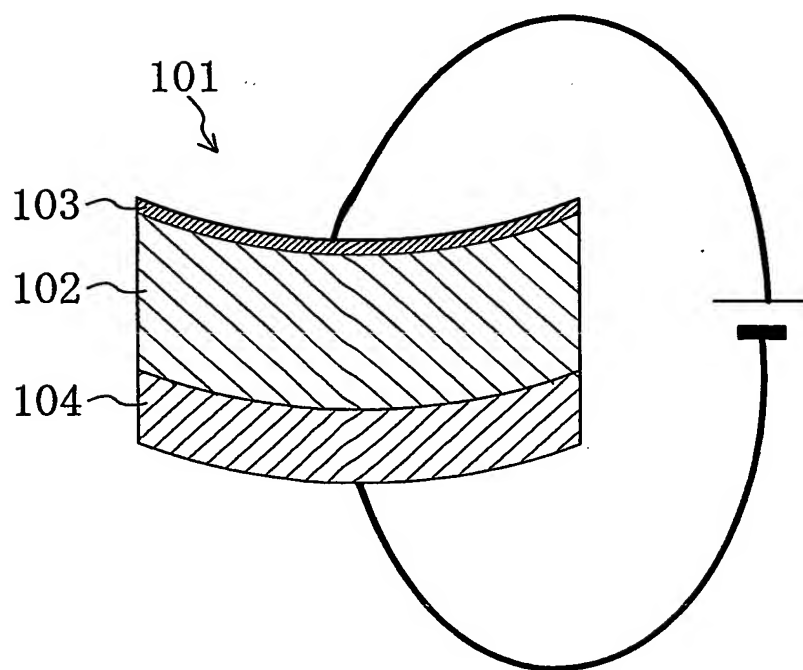


FIG. 11

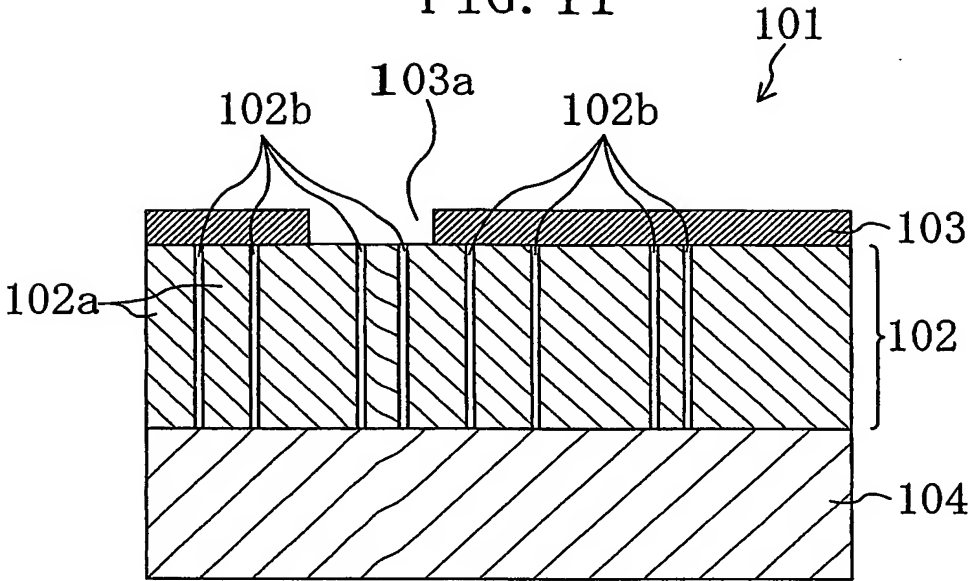


FIG. 12

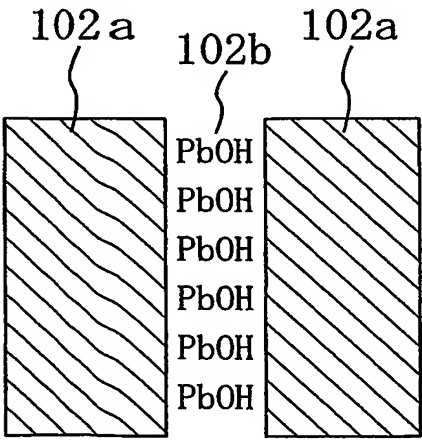
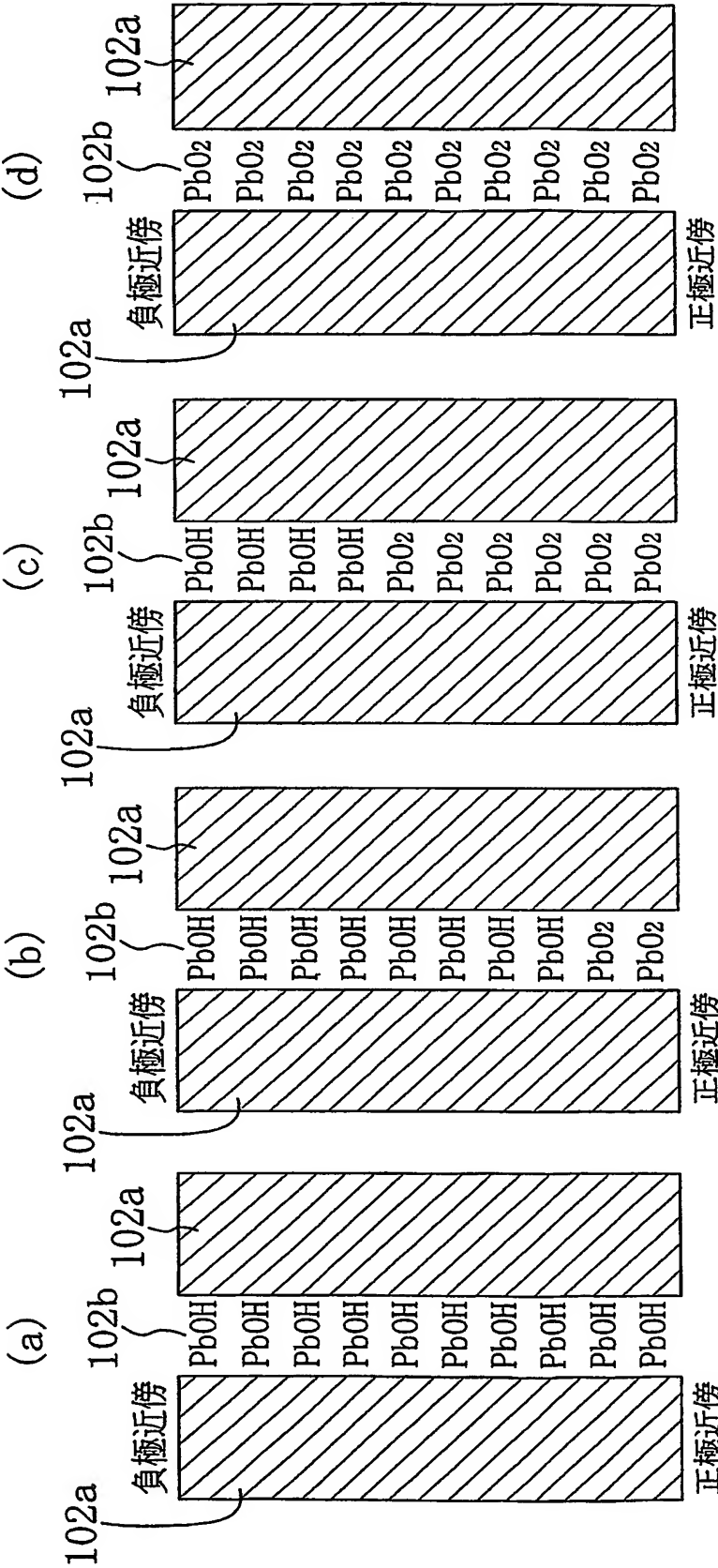


FIG. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L41/08, 41/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L41/08, 41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 10-217458 A (Seiko Epson Corp.), 18 August, 1998 (18.08.98), Page 3, left column, line 9 to page 5, left column, line 16; Figs. 1 to 5 & EP 0856895 A1 Page 3, line 9 to page 5, line 39; Figs. 1 to 5 | 1-12 |
| A | JP 3206454 B2 (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Page 3, left column, line 28 to page 4, right column, line 41; Figs. 2 to 3 (Family: none) | 1-12 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December, 2004 (13.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 6-168624 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.94), Page 3, right column, line 43 to page 4, right column, line 26; Figs. 1 to 3 (Family: none) | 1-12 |
| E,A | JP 2003-317230 A (Ken TAKAHASHI), 07 November, 2003 (07.11.03), Page 4, left column, lines 21 to 49 (Family: none) | 1-12 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/08, 41/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/08, 41/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | J P 10-217458 A (セイコーエプソン株式会社), 1998.08.18, 第3頁左欄第9行-第5頁左欄第16行, 第1図-第5図 & EP 0856895 A1, 第3頁第9行-第5頁第39行, 第1図-第5図 | 1-12 |
| A | J P 3206454 B2 (東海ゴム工業株式会社), 2001.07.06, 第3頁左欄第28行-第4頁右欄第41行, 第2図-第3図 (ファミリーなし) | 1-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國島 明弘

4M

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P 6-168624 A (株式会社村田製作所) , 1994. 06.14, 第3頁右欄第43行-第4頁右欄第26行, 第1図- 第3図 (ファミリーなし) | 1-12 |
| EA | J P 2003-317230 A (高橋 研) , 2003. 1 1.07, 第4頁左欄第21行-第49行 (ファミリーなし) | 1-12 |